

# SISTEMATICA DE CALCULO DE REACTORES

Dr. Alfredo Bernardi \*

Dr. Roberto E. Cunningham \*\*

- \* Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA, y Ducilo S.A.I.C.
- \*\* LEMIT y Departamento de Tecnología Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Miembro de la Carrera de Investigador del Consejo Nacional de Investigaciones (CONICET).

---

## I. INTRODUCCION

---

Sea una mezcla en reacción formada por  $I$  componentes activos e inertes, con  $p$  fases, en la que tienen lugar  $q$  reacciones linealmente independientes.

Dichas reacciones quedan representadas por la ecuación general estequiométrica

$$\begin{aligned} I &= I \\ \sum_{I=1} \nu_I^q I & \end{aligned} \quad (1)$$

La mezcla en reacción es procesada en un recinto de geometría conocida, pudiendo existir corrientes secundarias además de las primarias (1).

Es objetivo calcular el campo de composición de las especies activas y su variación temporal.

Dicho cálculo se basa en la resolución de las ecuaciones de cambio del fenómeno para las transferencias de las cantidades de movimiento, de materia para componentes de referencia y de energía térmica y de las ecuaciones de estado térmica y calórica.

Si se apela al concepto de transferencia turbulenta, la ecuación de transferencia de cantidad de movimiento desaparece en su forma explícita, y entonces las ecuaciones del problema son:

$$\left| \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} \hat{c}_p \hat{T} = - \nabla \cdot \hat{\mathbf{v}} \hat{\rho} \hat{c}_p \hat{T} + \nabla \cdot \lambda \nabla \hat{T} - \hat{R}_A \Delta H_A \right|_p \quad (2)$$

$$\left| \frac{\partial \hat{c}_A}{\partial t} = - \nabla \cdot \hat{\mathbf{v}} \hat{c}_A + \nabla \cdot D_{Am} \hat{c} \nabla \hat{y}_A - \hat{r}_A \right|_p \quad (3)$$

Las ecuaciones (2) y (3) son las ecuaciones de cambio del fenómeno (el circunflejo indica que la variable ha sido "alisada" temporalmente).

Como el aporte a la corriente circulatoria debido

a difusión molecular no equimolar es despreciable frente al debido a la convección es que no se hace diferenciación entre velocidad sobre base molar o sobre base másica (véase Apéndice).

Para cada fase se plantearán tantos componentes de referencia como reacciones linealmente independientes haya.

Las ecuaciones para las distintas fases están acopladas entre sí en virtud de las transferencias interfaciales de masa y calor.

Estas ecuaciones surgen de efectuar un balance de la propiedad en cambio en la corriente primaria.

Las CC de estas ecuaciones tienen en cuenta la existencia de corrientes secundarias; las mismas son de la forma

$$f(x, y, z, t) = \begin{cases} (\hat{v} \hat{c}_A)_p \\ (\hat{v} \rho c_p \hat{T})_p \end{cases} \quad (4)$$

en donde el subíndice p indica tantas ecuaciones como fases haya. Además se tiene la CC tradicional de transferencia de calor en la pared.

A su vez, la presencia de mezclado hace imposible (para corriente primaria especial) conocer la composición y temperatura de la corriente al entrar al reactor. Ello obliga a plantear las ecuaciones de cambio respectivas en la región previa a la boca del reactor, que serán de la forma de las ecuaciones (2) y (3) pero sin el término de velocidad de reacción. Estas nuevas ecuaciones están acopladas con las ecuaciones (2) y (3) de la siguiente forma

$$t \geq 0 \quad f(x, y, z)_b \quad \begin{cases} \hat{c}_A^- = \hat{c}_A^+ ; \hat{T} = \hat{T}^+ \\ \nabla \hat{c}_A^- = \nabla \hat{c}_A^+ ; \nabla \hat{T}^- = \nabla \hat{T}^+ \end{cases} \quad (5)$$

en donde los superíndices + y - indican posiciones por derecha e izquierda de la boca de entrada b.

Aclaremos que la boca de entrada de una corriente pue-

de ser la de salida para otra corriente.

Las ecuaciones (5) también podrán aplicarse a la boca de salida.

Es de destacar que, en virtud del tratamiento generalizante que se ha efectuado todos los casos reales quedarán representados por alguna forma particular de las ecuaciones (2) y (3).

En este trabajo usaremos tales ecuaciones con dos objetivos: 1. Mostrar analogías entre distintas formas de proceso. 2. Mostrar la reducción a casos particulares de dichas ecuaciones.

---

## II. ANALOGIAS

---

Naturalmente, tal como está planteado por ahora el problema, no tiene solución.

Sin embargo, y pese a lo generalizante del planteo, es posible obtener un resultado del mismo y que, como no implica reducción de la generalización, adquiere mayor importancia.

El mismo se refiere a la analogía entre las formas continua y discontinua de proceso desde el punto de vista de las corrientes primarias.

Para sistemas homogéneos, el tratamiento detallado de esta analogía en su forma más generalizada ha sido efectuado en otra publicación (2) y habrá de ser sintetizado acá en sus aspectos fundamentales.

Si la ecuación (3) es integrada en el volumen  $V(t)$  y se aplican los teoremas de la divergencia de Gauss-Ostrogradsky, y el general del transporte, se llegará finalmente a

$$\frac{d}{dt} \bar{c}_A V = F_{Ao} + F_{Ac} - F_A + j_{Ao} + j_{Ac} - j_A - \bar{r}_A V \quad (6)$$

en donde

$$\begin{aligned}
F_{A0} &= \int_{S_0} \hat{v} \hat{c}_A \cdot n \, dS ; F_A = \int_S \hat{v} \hat{c}_A \cdot n \, dS ; F_{Ac} = \\
&= \int_{S_c} \hat{v} \hat{c}_A \cdot n \, dS \\
j_{A0} &= - \int_{S_0} D_{Am} \nabla \hat{c}_A \cdot n \, dS ; j_A = - \int_S D_{Am} \nabla \hat{c}_A \cdot n \, dS ; j_{Ac} \\
&= - \int_{S_c} D_{Am} \nabla \hat{c}_A \cdot n \, dS \\
\bar{c}_A &= \frac{1}{V} \int_V \hat{c}_A \, dV ; \bar{r}_A = \frac{1}{V} \int_V \hat{r}_A \, dV \quad (7)
\end{aligned}$$

en donde S indica una sección en el interior del recinto (reactor)  $V_1$ ;  $S_c$  es la sección comprendida entre  $S_0$  y S, y V el volumen entre tales secciones (fig. 1.b).

Debemos tener en cuenta que la corriente primaria puede circular o no a través del reactor. Ello genera, respectivamente las dos formas básicas de proceso: la continua y la discontinua. Seguidamente definiremos la conversión de un componente dado para cada una de estas dos formas de proceso.

1. Forma continua de proceso (corriente primaria espacial).

En este caso definiremos la conversión del componente A al tiempo t y volumen V como

$$x_A(V) \Big|_t = \frac{1}{F_A^0} \bar{r}_A V + \frac{d}{dt} \bar{c}_A V \Big|_t \quad (8)$$

en donde  $F_A^0$  es un caudal molar de A en un estado de referencia dado por

$$F_A^0 = F_A + F_{Ac_1} + j_{Ao} + j_{Ac_1} \quad (8.a)$$

donde  $F_{Ac}$  y  $j_{Ac}$  quedan dados por la ecuación (7) pero integrando sobre la superficie  $S_{c1}$  que es la sección a través de la cuál ingresa la corriente cruzada o secundaria en todo el reactor (volumen  $V_1$ ). Esta situación se aclara en la fig. 1.a.

De este modo, introduciendo la ecuación (8) en la (6) y teniendo en cuenta la (8.a) se obtiene

$$x_A(V) \Big|_t = \frac{F_{Ao} + F_{Ac} - F_A + j_{Ao} + j_{Ac} - j_A}{F_{Ao} + F_{Ac_1} + j_{Ao} + j_{Ac_1}} \Big|_t \quad (9)$$

## 2. Forma discontinua de proceso (corriente primaria espacial).

En este caso la ecuación (6) es  $F_{Ao} = F_A = j_{Ao} = j_A$ . Definimos la conversión del componente A al tiempo  $t$  y volumen  $V_1$  como

$$x_A(t) = \frac{1}{n_A^0} \int_0^t \bar{r}_{A1} V_1 dt \quad (10)$$

en donde  $n_A^0$  es un número de moles de A en un estado de referencia dado por

$$n_A^0 = n_{Ao} + \int_0^{t_R} (F_{Ac} + j_{Ac}) dt \quad (10.a)$$

y  $\bar{r}_{A1}$  indica la integral volumétrica de  $r_A$  en el volumen  $V_1$  respecto de dicho volumen; a su vez  $t_R$  es el tiempo de residencia de la mezcla en reacción hasta el final del proceso.

Aplicando la ecuación (10) a la (6) y teniendo en cuenta la (10.a), obtenemos la ecuación (11) que se indica a continuación:

$$x_A(t) = \frac{n_{Ao} - n_A + \int_0^t (F_{Ac} + j_{Ac}) dt}{n_{Ao} + \int_0^{t_R} (F_{Ac} + j_{Ac}) dt} \quad (11)$$

La demostración generalizada de la analogía entre las dos formas de proceso se obtuvo (2) del siguiente modo:

Forma continua de proceso:

Si la ecuación (3) se integra en un volumen  $dV$  formado por dos secciones separadas por un diferencial de longitud, aplicando los teoremas de la divergencia y la definición de conversión dada por la ecuación (8), se obtiene finalmente

$$\left( \bar{r}_A + \frac{\partial \bar{c}_A}{\partial t} \right)_t = F_A^0 \frac{\partial x_A}{\partial V} \Big|_t \quad (12)$$

en donde  $\bar{r}_A$  y  $\bar{c}_A$  indican, respectivamente, las integrales de  $r_A$  y de  $c_A$  sobre la sección  $S$ , respecto de la misma sección.

Por otro lado, el caudal volumétrico medio que atraviesa una sección está dado por

$$F_V = \frac{\partial V}{\partial t_r} \Big|_t = F_{Vc} + F_{Vo}' (1 + \delta_A^c x_A) \quad (13)$$

donde  $t_r = V/F_V$  es el tiempo de residencia variable y

$$F_{Vc} = \int_{S_c} \hat{v} \cdot n dS ; F_{Vo}' = \sum_{i=1}^{i=i} F_{i0} \bar{v}_{Mi} + \sum_{I=1}^{I=I} F_{I0} \bar{v}_{MI} ;$$



$$\delta_A^c = \frac{1}{F_{V_0}} \sum_{A=1}^{A=q} \frac{-n_A^0}{a} \sum_{I=1}^{I=p} \nu_I \bar{\bar{V}}_{MI} \quad (14)$$

en donde  $i$  indica los componentes inertes e  $I$  los activos, y se tienen  $q$  reacciones linealmente independientes con  $m$  reactantes en cada una. De esta forma se puede reemplazar  $V$  por  $t_r$  en la ecuación (12), empleando la (13) para así obtener

$$\bar{r}_A + \left. \frac{\partial \bar{c}_A}{\partial t} \right|_t = \frac{F_A^0}{F_V} \left. \frac{\partial x_A}{\partial t_r} \right|_t \quad (15)$$

La ecuación (15) representa la manera más general de escribir en términos de conversión el balance de cantidad de materia para  $A$  en un reactor con corriente primaria espacial.

#### Forma discontinua de proceso:

Si se integra la ecuación (3) en un volumen  $V_1$  igual al de las fases en reacción, aplicando los teoremas de la divergencia y general del transporte, y la definición de conversión dada por la ecuación (10) se llega finalmente a

$$\bar{r}_{A1} = \frac{n_A^0}{V_1} \frac{\partial x_A}{\partial t} \quad (16)$$

en donde, de manera análoga que para el caudal volumétrico, ecuación (15), ahora se tiene que el volumen total de la mezcla en reacción varía según

$$V_1 = V_c + V_0' (1 + \delta_A^0 x_A) \quad (17)$$

en donde

$$V_c = \int_0^t F_{V_c} dt ; \quad V_0' = \sum_{i=1}^{i=i} n_{i0} V_{Mi} + \sum_{I=1}^{I=I} n_{I0} V_{MI}$$

$$\delta_A^0 = \frac{1}{V_0'} \sum_{a=1}^{A=q} \frac{n_A^0}{a} \sum_{I=1}^{I=p} v_I \bar{V}_{MI} \quad (17.a)$$

La analogía entre las formas continua (corriente primaria espacial) y discontinua de proceso (corriente primaria temporal) surge de comparar la ecuación (16) en estado estacionario con la (17). Se observa que ambas ecuaciones son análogas y que los parámetros de analogía son

$$(n_A^0 / V_1) - (F_A^0 / F_V)$$

y que las variables de analogía son  $(t - t_r)$  y  $(\bar{r}_{A1} - \bar{r}_A)$ .

### Casos particulares

Este razonamiento generalizado se puede ilustrar para casos particulares simplificados. Los casos más simples que contemplan la existencia de corrientes secundarias son: el reactor tubular a flujo cruzado (RTFC) (corriente primaria espacial) y el reactor combinado (RC) (corriente primaria temporal). Más simple aún es el caso de ausencia de corrientes secundarias, con lo que tenemos los reactores tubular y discontinuo.

A continuación trataremos estos reactores para el caso de idealidad fluidodinámica e isotermita, y se verá que la analogía puede transformarse en similitud. Además aceptaremos que el fluido es incompresible, es decir  $V_M = \text{constante}$ , y por tanto  $V_0' = V_0$  y  $F_{V0}' = F_{V0}$ . Al tenerse idealidad fluidodinámica (flujo pistón o mezclado total) ya no tiene sentido hablar de variables alisadas temporalmente. Al mismo tiempo aceptaremos que la corriente espacial es monodireccional según la coordenada  $z$ , por lo que escribiremos  $u = v_z$ .

#### I.1 - Reactores tubular a flujo cruzado y combinado.

Según se ha visto en un trabajo anterior (1) el uso de corrientes secundarias puede provenir de la necesidad de promover acciones de masa o térmicas.

Para mostrar la analogía, vamos a tratar el caso más

general, aplicable a la reacción entre A y B, que es aquel en que tanto la corriente primaria como la secundaria están compuestas por A y B. Designaremos por el subíndice c a las propiedades correspondientes a la corriente secundaria o cruzada.

### Reactor combinado (RC).

El balance de cantidad de materia para el componente A en regimen isotérmico es:

$$F_{Ac} = r_A + V_1 + \frac{d}{dt} (c_A V_1) \quad (18)$$

donde  $F_{Ac}$  es el caudal molar de la corriente cruzada y  $V$  y  $c_A$  son el volumen y la concentración dentro del reactor, respectivamente, todos ellos en un instante dado.

El producto  $c_A V$  está relacionado con la conversión de la siguiente forma

$$n_A = c_A V_1 = n_{Ao} + \int_0^t F_{Ac} dt - n_A^0 x_A \quad (19)$$

Nos colocamos en la situación más general en cuanto a que tanto el caudal como la composición de la corriente varían con el tiempo.

De (18) y (19) surge que:

$$r_A V_1 = n_A^0 \frac{d x_A}{dt} \quad (20)$$

Por otra parte es

$$V_1 = V_0 (1 + \delta_A^D x_A) + \int_0^t F_{Vc} dt \quad (21)$$

Introduciendo (20) y (21) en la ecuación (18) se obtiene

$$r_A \left[ V_0 (1 + \delta_A^D x_A) + \int_0^t F_{Vc} dt \right] = n_A^0 \frac{dx_A}{dt} =$$

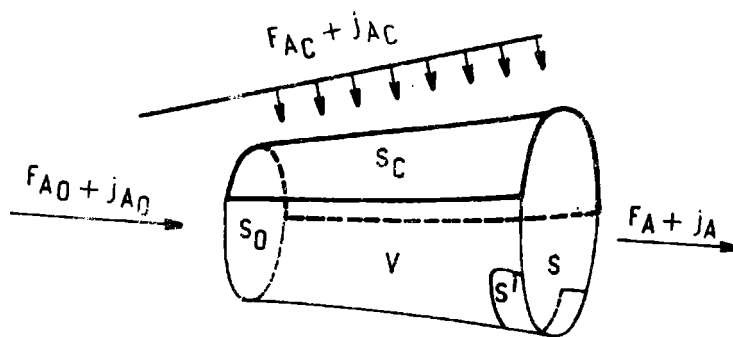


Fig. 1.a

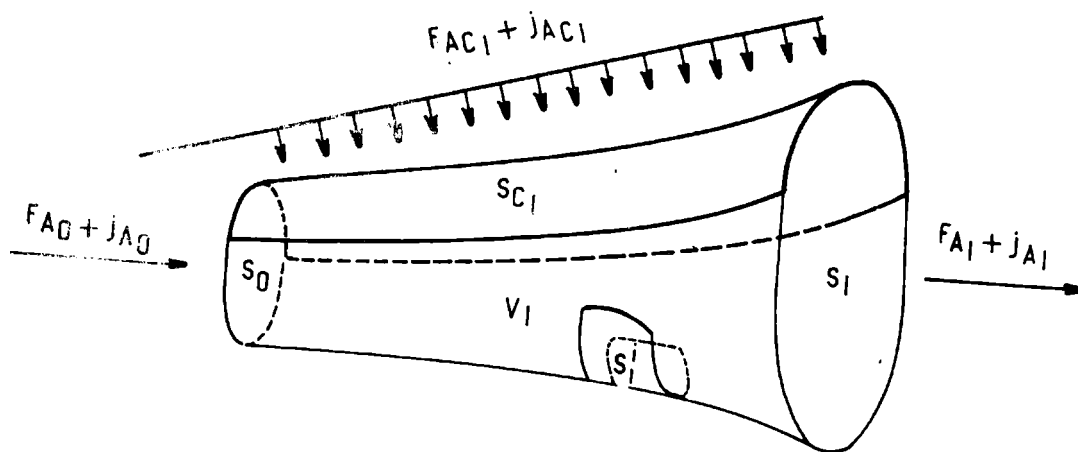


Fig. 1.b

$$= \left[ n_{A_0} + \int_0^t F_{Ac} dt \right] \frac{dx_A}{dt} \quad (22)$$

que es la ecuación de cambio buscada.

La ecuación (22) se puede escribir en forma adimensional definiendo

$$t^* = r_{A_0} t / c_{A_0} \quad r_A^* = r_A / r_{A_0} \quad (I)$$

donde estamos usando el valor inicial en la corriente primaria como referencia para adimensionalizar. También podrían haberse usado valores de la corriente secundaria, pero se prefieren éstos en razón de que, en el caso límite, la corriente secundaria puede no existir.

Con estas definiciones, la ecuación (22) se transforma en

$$r_A^* \left[ (1 + \delta_A^D x_A) + \frac{c_{A_0} \int_0^{t^*} F_{Vc} dt^*}{r_{A_0} V_0} \right] =$$

$$= \left[ 1 + \frac{\int_0^{t_R^*} F_{Ac} dt^*}{r_{A_0} V_0} \right] \frac{dx_A}{dt^*} \quad (23)$$

si designamos

$$D_{a_{I_0}} = r_{A_0} V_0 / F_{Ac} \quad (II)$$

$$D_{a_{I_0}}' = \frac{r_{A_0} V_0 t^*}{c_{A_0} \int_0^{t^*} F_{Vc} dt^*} = \frac{r_{A_0} V_0}{\langle F_{Vc} \rangle c_{A_0}} \quad (III)$$

$$D_{a_{I_0}}^* = \frac{r_{A_0} V_0 t_R^*}{\int_0^{t_R^*} F_{Ac} dt^*} = \frac{r_{A_0} V_0}{\langle F_{Ac} \rangle R} \quad (IV)$$

Si se hubiese elegido a la corriente secundaria como referencia hubiera aparecido un adimensional más en lugar del valor uno en el segundo miembro de la (23):

$$M_A = c_{A_0} / c_{Ac} \quad (V)$$

Reescribiendo la (23) obtenemos

$$r_A^* \left[ (1 + \delta_A x_A) + \frac{t^*}{D_{a_{I_0}}'} \right] = \left[ 1 + \frac{t_R^*}{D_{a_{I_0}}''} \frac{dx_A}{dt^*} \right] \quad (24)$$

En muchos textos se usa  $Da_I$  en lugar de  $t^*$ .

Se ve, por lo tanto, que en la ecuación (24) aparece el número primero de Damköhler para las dos corrientes del proceso.

Un caso particular importante es aquel en que la corriente cruzada es a caudal y composición constantes.

En tal caso es

$$\int_0^t F_{Vc} dt = F_{Vc} t \quad ; \quad \int_0^t F_{Ac} dt = F_{Ac} t \quad (VII)$$

Por lo tanto, la ecuación (22) se reduce a

$$r_A \left[ V_0 (1 + \delta_A^D x_A) + F_{Vc} t \right] = \left[ n_{A_0} + F_{Ac} t_R \right] \frac{dx_A}{dt} \quad (25)$$

y la ecuación (24) se simplifica a

$$r_A^* \left[ (1 + \delta_A^D x_A) + \frac{t^*}{D_{a_{I_0}}} \right] = \left[ 1 + \frac{t^*}{D_{a_{I_0}}} \right] \frac{dx_A}{dt^*} \quad (26)$$

### Reactor tubular a flujo cruzado (RTFC).

De la misma manera que para el reactor combinado, vamos a aceptar ahora que la corriente cruzada puede variar en su caudal y composición a lo largo del reactor.

Si efectuamos un balance de cantidad de materia para el componente A en un elemento diferencial de volumen, tendremos

$$F_A + d F_{Ac} = r_A dV + (F_V + dF_V) (c_A + dc_A) \quad (27)$$

Reordenando la (27) se obtiene:

$$d F_{Ac} = r_A dV + d (F_V c_A) \quad (28)$$

A su vez, el producto  $F_V c_A$  está relacionado con la conversión mediante

$$F_A = F_V c_A = F_{Ao} + F_{Ac} - F_A^0 x_A \quad (29)$$

De la ecuación (28) se infiere que

$$d F_A = d F_{Ac} - F_A^0 dx_A \quad (30)$$

Introduciendo la (30) en la (28) y reordenando, se obtiene

$$r_A = F_A^0 \frac{dx_A}{dV} \quad (31)$$

Ahora bien, si queremos buscar una analogía entre este reactor y el combinado, debemos transformar la variable volumen del RTFC en tiempo de residencia real.

Si se introdujera el tiempo de residencia según las condiciones de entrada, no se encuentra analogía.

Debemos tomar en cuenta que

$$F_V = \frac{dV}{dt_r} = F_{Vo} (1 + \delta_A^c x_A) + \int_0^{t_r} \left( \frac{dF_V^c}{dt_r} \right) dt_r \quad (32)$$

donde por  $t_r$  indicamos el tiempo de residencia correspondiente a una determinada posición axial.

En consecuencia, la ecuación (31) se puede escribir

$$r_A \left[ F_{V_0} (1 + \delta_A^c x_A) + \int_0^{t_r} \left( \frac{dF_{Vc}}{dt_r} \right) dt_r \right] = \quad (33)$$

$$= \left[ F_{V_0} c_{A_0} + \int_0^{t_r} \left( \frac{dF_{Ac}}{dt_r} \right) dt_r \right] \frac{dx_A}{dt_r}$$

que es la ecuación de cambio buscada.

Es importante señalar que  $(dF_{Ac}/dt)$  debe verse, más que como un cociente de diferenciales, como una unidad compacta, ya que es una medida del "reparto" del flujo cruzado.

La ecuación (33) puede compararse con la (22) del reactor combinado. Se verifica así su analogía.

A su vez, la ecuación (33) se puede expresar en forma adimensional. Para ello apelamos a las mismas definiciones que para el reactor combinado y en el cuál, en virtud de lo previamente dicho no adimensionalizaremos el tiempo en el término  $(dF_{Ac}/dt)$ . Lo mismo efectuaremos con  $(dF_V/dt)$ .

Así pues la ecuación (33) se transforma en

$$r_A^* \left[ (1 + \delta_A^c x_A) + \frac{c_{A_0} \int_0^{t_r^*} \left( \frac{dF_{Vc}}{dt_r} \right) dt_r^*}{r_{A_0} F_{V_0}} \right] =$$

$$= \left[ 1 + \frac{\int_0^{t_R^*} \frac{dF_{Ac}}{dt_r} dt_r^*}{r_{A_0} F_{V_0}} \right] \frac{dx_A}{dt_r^*} \quad (34)$$

Si designamos

$$D_{a_{I_0}} = r_{A_0} F_{V_0} / (dF_{Ac} / dt_r) \quad (VII)$$



$$D'_{a_{I0}} = \frac{r_{A0} F_{V0} t_r^*}{c_{A0} \int_0^{t_r^*} \left( \frac{dF_{Vc}}{dt_r} \right) dt_r^*} = \frac{r_{A0} F_{V0}}{\left\langle \frac{dF_{Vc}}{dt_r} \right\rangle c_{A0}} \quad (\text{VIII})$$

$$D''_{a_{I0}} = \frac{r_{A0} F_{V0} t_R^*}{\int_0^{t_R^*} \left( \frac{dF_{Ac}}{dt_r} \right) dt_r^*} = \frac{r_{A0} F_{V0}}{\left\langle \frac{dF_{Ac}}{dt_r} \right\rangle_R} \quad (\text{IX})$$

Si se hubiese elegido a la corriente secundaria como referencia, hubiera aparecido un adimensional más en lugar del uno en el segundo miembro de la (34).

$$M_A = c_{A0} / c_{Ac} \quad (\text{X})$$

Reescribiendo la (34) tenemos:

$$r_A^* \left[ \left( 1 + \delta_A^c x_A \right) + \frac{t_r^*}{D'_{a_{I0}}} \right] = \left[ 1 + \frac{t_r^*}{D''_{a_{I0}}} \right] \frac{dx_A}{dt_r^*} \quad (35)$$

La ecuación (35) es idéntica a la (24).

Hay un caso simplificado concomitante con el del reactor combinado y que ahora está dado por un flujo cruzado de composición y caudal constantes y uniformemente repartido a lo largo del reactor.

Si bien para el reactor combinado ésta era una posibilidad muy realista, para el RTFC no lo es tanto ya que se necesitaría una pared semipermeable para lograrlo plenamente.

En este caso se tendrá que

$$dF_{Ac}/dt_r = F_{Ac}/t_r ; \quad \int_0^{t_r} \left( \frac{dF_{Ac}}{dt_r} \right) dt_r = F_{Ac} \quad (\text{XI})$$

$$dF_{Vc}/dt_r = F_{Vc}/t_r \quad ; \quad \int_0^{t_r} \left( \frac{dF_{Vc}}{dt_r} \right) dt_r = F_{Vc} \quad (XII)$$

En consecuencia, la ecuación (33) se reduce a:

$$r_A \left[ F_{Vo} (1 + \delta_A^c x_A) + F_{Vc} \right] = \left[ F_{Vo} c_{Ao} + F_{Ac} \right] \frac{dx_A}{dt_r} \quad (36)$$

que es análoga a la ecuación (25) del reactor combinado.

A su vez, la (35) se simplifica a:

$$r_A^* \left[ (1 + \delta_A^c x_A) + \frac{t_r^*}{D_{aIo}} \right] = \left[ 1 + \frac{t_R^*}{D_{aIo}} \right] \frac{dx_A}{dt_r^*} \quad (37)$$

que es igual a la (26) del reactor combinado.

## I.2 - Reactores tubular y discontinuo.

La ausencia de corriente secundaria elimina uno de los factores de variación de volumen (o velocidad) y del número de moles del componente de referencia. En consecuencia, ahora es:

$$\begin{aligned} n_A^0 &= n_{Ao} \quad ; \quad F_A^0 = F_{Ao} \\ \delta_A &= c_{Ao} \sum_{I=1}^{I=p} \nu_I V_{MI} \end{aligned} \quad (38)$$

De manera que las ecuaciones (15) y (16) se reducen respectivamente a:

$$r_A = \frac{c_{Ao}}{1 + \delta_A x_A} \frac{dx_A}{dt_r} \quad (39)$$

$$r_A = \frac{c_{Ao}}{1 + \delta_A x_A} \frac{dx_A}{dt} \quad (40)$$

donde se ve que ahora las variables de analogía son  $t_r - t$ .

Para sistema isocórico ( $\delta_A = 0$ ); la ecuación (39) se puede escribir:

$$r_A = c_{A0} \frac{dx_A}{dt_{r0}} \quad (41)$$

en donde como ahora es  $F_V = F_{V0}$ , se ha hecho  $t_r = t_{r0} = V/F_{V0}$ . Las variables de analogía son pues  $t_{r0} - t$ .

---

### III. CASOS PARTICULARES

---

De acuerdo con la clasificación propuesta en un trabajo anterior (1) y habiendo tomado en cuenta las analogías que figuran en la parte II de este trabajo, se tratarán casos particulares de diseño isotérmico de reactores homogéneos incompresibles. En el cuadro n° 1 se intenta mostrar genéricamente la clasificación.

Esta sistemática tiene por objeto ampliar la visión del diseño de reactores homogéneos encarándola desde un punto de vista general. Han sido resueltos los casos que reunían mayor interés. En aquellos en que por su complejidad (que requiere condiciones muy particulares para su resolución) o en los que por distintas razones no necesitan un tratamiento en esta clasificación, se han indicado los lineamientos del diseño o sus dificultades más importantes. En los casos de reactores con reciclo siempre se ha supuesto que la contribución del mismo al volumen del reactor es despreciable.

#### CUADRO N° 1

##### A) Etapas de evolución del reactor

1. Reactor en etapa de llenado
2. Reactor ya lleno por la corriente primaria
  - 2.1 Estado transitorio
  - 2.2 Estado estacionario(Los casos 2 pueden ser concebidos sin reciclo o con reciclo total o parcial).

##### B) Tipos de reactores

- I. Simples (sin corriente secundaria)

- I.1 Transcurso temporal: R.D.
- I.2 Transcurso espacial: I.2.1 - R.T.A.  
                                   I.2.2 - B.T.A.  
                                   I.2.3 - R.T.

## II. Complejos (con corriente secundaria)

- II.1 Transcurso temporal: R.C.
- II.2 Transcurso espacial: II.2.1 - T.A.F.C.  
                                   II.2.2 - B.T.A.F.C.  
                                   II.2.3 - R.T.F.C.

Nota: en el análisis de los casos particulares se tratan todos los reactores señalados en B, para cada una de las tres etapas que figuran en A.

### 1. Reactores en etapa de llenado

#### I. Reactores simples

##### I.1 Transcurso temporal: reactor discontinuo

De acuerdo al balance

$$F_{V_0} c_{A_0} = r_A V_1 + \frac{d}{dt} (c_A V_1) \quad (42)$$

y considerando

$$c_A = c_{A_0} (1 - x_A) \quad ; \quad V_1 = F_{V_0} t \quad (XIII)$$

$$\frac{d}{dt} c_A V_1 = \frac{d}{dt} F_{V_0} c_A t = F_{V_0} c_A + F_{V_0} t \frac{dc_A}{dt}$$

se llega a

$$r_A t = c_{A_0} - \frac{d}{dt} c_A t \quad (43)$$

que en términos de conversión queda

$$r_A = c_{A_0} \left[ \frac{1}{t} \frac{d}{dt} x_A t \right] \quad (44)$$

La (44) puede ser expresada en forma adimensional como

$$r_A^* = \frac{d}{dt^*} (x_A t^*) \quad (45)$$

Se ha aplicado la ecuación para el caso

$$r_A = k c_A \quad (XIV)$$

y la solución obtenida es

$$x_A = 1 - \frac{1}{kt} (1 - e^{-kt}) \quad (46)$$

para la condición inicial  $t = 0$ ;  $x_A = 0$ .

Cuando  $t = V_R/F_{V_0}$  se obtiene el valor  $x_{Ai}$  que representa la conversión en el instante en que se llenó el reactor.

$$x_{Ai} = 1 - \frac{F_{V_0}}{k V_R} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{k V_R}{F_{V_0}} \right) \right] \quad (47)$$

## I.2 Transcurso espacial

### I.2.1 Reactor tanque agitado

Son válidas las ecuaciones obtenidas para el reactor discontinuo.

### I.2.2 Batería de tanques agitados

El llenado de una batería de  $N$  tanques agitados ofrece algunas dificultades. Cuando ya se ha llenado el primer reactor de la serie (proceso que se ha analizado ya), éste es un reactor "ya lleno" que comienza un período transitorio a volumen constante. En el mismo momento comienza a alimentar al segundo, que inicia su llenado. Puede ocurrir que, durante el llenado del segundo, el primero llegue o no al estado estacionario. Quizá esto ocurra cuando se esté llenando el reactor  $j$ .

Hay, por lo tanto, una serie de suposiciones particulares para cada sistema que dificultan un tratamiento muy general. Un caso particularmente trivial es aquel en que el

transitorio "ya lleno" de cada unidad es nulo porque así la concentración de alimentación de cada reactor es constante, pero se daría el caso, por consiguiente, de que al terminarse de llenar el último reactor ya la batería completa estaría en estado estacionario. La verdadera complicación proviene, entonces, del tratamiento del "ya lleno".

No obstante se intentará una forma de planteo en la cuál se reflejará analíticamente el problema. Supongamos que en el llenado de una batería de N reactores, estamos en la siguiente situación:

m reactores han llegado al estado estacionario  
 n-m reactores se encuentran en transitorio ya lleno  
 el reactor n+ 1 se está llenando  
 y hay N - (n+1) reactores vacíos.

Es intuitivo que los m reactores en estado estacionario son los m primeros reactores, y luego, en el orden expuesto, se van sucediendo los otros estados a lo largo del llenado de la batería.

Para los m primeros reactores se cumple

$$\begin{aligned} F_{V_0} c_{A_0} &= r_{A_1} V_1 + F_{V_0} c_{A_1} \\ F_{V_0} c_{A_1} &= r_{A_2} V_2 + F_{V_0} c_{A_2} \\ &\text{-----} \\ F_{V_0} c_{A_{m-1}} &= r_{A_m} V_m + F_{V_0} c_{A_m} \end{aligned} \quad (XV)$$

Sumando miembro a miembro se obtiene

$$F_{V_0} c_{A_0} = F_{V_0} c_{A_m} + \sum_{j=1}^m r_{A_j} V_j \quad (48)$$

Para los n reactores siguientes, que están en estado transitorio ya lleno, se plantea:

$$\begin{aligned} F_{V_0} c_{A_m} &= r_{A_{m+1}} V_{m+1} + F_{V_0} c_{A_{m+1}} + V_{m+1} \frac{d}{dt} c_{A_{m+1}} \\ F_{V_0} c_{A_{m+1}} &= r_{A_{m+2}} V_{m+2} + F_{V_0} c_{A_{m+2}} + V_{m+2} \frac{d}{dt} c_{A_{m+2}} \\ &\text{-----} \end{aligned} \quad (XVI)$$

$$F_{V_0} c_{A_{n-1}} = r_{A_n} V_n + F_{V_0} c_{A_n} + V_n \frac{d}{dt} c_{A_n} \quad (\text{XVI})$$

Sumando miembro a miembro se obtiene

$$F_{V_0} c_{A_m} = \left[ \sum_{j=m+1}^n (r_{A_j} V_j + V_j \frac{dc_{A_j}}{dt}) \right] + F_{V_0} c_{A_n} \quad (49)$$

Sustituyendo la (49) en la (48), queda:

$$F_{V_0} c_{A_0} = \sum_{j=1}^m r_{A_j} V_j + \sum_{j=m+1}^n V_j (r_{A_j} + \frac{dc_{A_j}}{dt}) + F_{V_0} c_{A_m} \quad (50)$$

En el reactor n+1 ocurre

$$F_{V_0} c_{A_n} = r_{A_{n+1}} V_{n+1} (t) + \frac{d}{dt} [c_{A_{n+1}} V_{n+1} (t)] \quad (\text{XVII})$$

donde con  $V_{n+1}(t)$  hemos querido señalar el carácter variable del volumen de este reactor.

Finalmente, la expresión para toda la batería queda

$$F_{V_0} c_{A_0} = \sum_{j=1}^m r_{A_j} V_j + \sum_{j=m+1}^n V_j (r_{A_j} + \frac{dc_{A_j}}{dt}) + r_{A_{n+1}} V'_{n+1} + \frac{d}{dt} (c_{A_{n+1}} V'_{n+1}) \quad (51)$$

donde, indudablemente, m y n van variando a lo largo del tiempo.

### 1.2.3. Reactor tubular

El reactor tubular isotérmico a flujo pistón no posee estado transitorio. La conversión para un volumen  $V < V_R$  durante el llenado será la resultante del balance

$$- F_{V_0} dc_A = r_A dV \quad (52)$$

integrado entre cero y el volumen V que corresponda. Si  $V=V_R$  tendremos el caso particular del balance con el reactor ya lleno.

Si, por ejemplo, se adopta la cinética

$$r_A = k c_A \quad (\text{XVIII})$$

la solución es

$$c_A = c_{A0} \left[ \exp (-kV / F_{V0}) \right] \quad (53)$$

o, en términos de conversión

$$x_A = 1 - \exp (-kV / F_{V0}) \quad (54)$$

Como el exponente es el primer número de Damköhler para el valor V de llenado, la (54) se transforma en

$$x_A = 1 - \exp (Da_{I0}) \quad (55)$$

donde debe interpretarse que  $Da_{I0}$  se refiere a un volumen cualquiera entre 0 y  $V_R$ .

## II. Reactores complejos

### II.1 Transcurso temporal; reactor combinado

El reactor combinado ha sido tratado en las analogías que constituyen la parte II de este trabajo. De acuerdo a distintos regímenes de alimentación de la corriente secundaria, se han obtenido las ecuaciones (22) a (26).

Si se toma la reacción



$$r_A = k \left[ c_A c_B - (c_C c_D / K) \right] \quad (\text{XX})$$

llevada a cabo en un reactor combinado puede ocurrir que:  
a) se agregue B sobre A; b) se agregue A sobre B. Para el caso en que la corriente secundaria sea a caudal y composición constante, y tomando a A como reactivo de referencia, se llega a:



$$a) \quad \frac{dx_A}{dt^*} = (b - \frac{cd}{k}) \frac{Da_{I0}}{t^* + Da_{I0}} x_A^2 + \frac{M_B t^*}{t^* + Da_{I0}} -$$

$$- \left[ \frac{b Da_{I0}}{t^* + Da_{I0}} + \frac{M_B t^*}{t^* + Da_{I0}} \right] \quad (56)$$

$$M_B = c_{Bc}/c_{A0} \quad \text{C.I. } t^* = 0 \quad x_A = 0$$

$$b) \quad \frac{dx_A}{dt^*} = (b - \frac{cd}{k}) \frac{t^*}{t^* + Da_{I0}} x_A^2 + \frac{M_B Da_{I0}}{t^* + Da_{I0}} -$$

$$- \left[ \frac{1}{t^*} + \frac{bt^*}{t^* + Da_{I0}} + \frac{M_B Da_{I0}}{t^* + Da_{I0}} \right] x_A$$

$$M_B = c_{Bo}/c_{Ac} \quad \text{C.I. } t^* = 0 \quad x_A = 0 \quad (57)$$

En el caso de la reacción irreversible



$$r_A = k c_A c_B \quad (XXII)$$

valen las mismas ecuaciones haciendo  $K = \infty$  . .

La integración de las (56) y (57) puede llevarse a cabo con computadora. En la bibliografía se las conoce como ecuaciones diferenciales de Ricatti. No obstante, existen casos simplificados de las mismas, cuyas soluciones analíticas se presentan a continuación, siempre para la condición inicial  $t^* = 0$ ;  $x_A = 0$ . Estas soluciones son, en realidad, los casos límites para las relaciones volumen inicial a volumen agregado al tiempo  $t$ . Dicho en términos adimensionales, las relaciones entre  $t^*$  y  $Da_{I0}$ .

Supongamos que se opera para un dado valor fijo de  $M_B$ . Si se está agregando B sobre A y  $t^* \ll Da_{I0}$ , el volumen de B agregado es sumamente pequeño y entonces A prácticamente no se convierte. En el caso de que el volumen agregado sea considerable, la conversión de A sigue la ecuación que figura en el cuadro nº 2.

## CUADRO N° 2

$$t^* \ll Da_{Io} \qquad t^* \gg Da_{Io}$$

a) Caso B sobre A:  $x_A = 0$   $x_A = 1 - e^{-M_B t^*}$

b) Caso A sobre B:  $x_A = 1 - \frac{1}{M_B t^*} (1 - e^{-M_B t^*})$   $x_A = 0$

Si por el contrario se agrega A sobre B y el volumen de A agregado es pequeño, la conversión de A a lo largo del tiempo está expresada también en el cuadro n° 2. Pero si en cambio el volumen agregado es muy grande ( $t^* \gg Da_{Io}$ ), A prácticamente no se convierte dado que hay inicialmente poca cantidad de B. Se recordará, especialmente en este caso, que la conversión siempre se refiere a  $n_A^T$ , número total de moles de A agregados al tiempo t, incluyendo los de la corriente primaria según figura en la ecuación (19).

Algunos cálculos preliminares efectuados en computadora muestran una peculiaridad para el caso general de agregado de A sobre B: graficada la conversión  $x_A$  en función de  $t^*$  (tomando a  $Da_{Io}$ ,  $M_B$ ,  $K$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$  como parámetros) se observa un máximo. Significa que la velocidad de agregado de A comienza a superar a la velocidad de consumo por reacción química.

### II.2 Transcurso espacial

#### II.2.1 Reactor T.A. a flujo cruzado

La ecuación de diseño se reduce a la del tanque agitado o a la del reactor discontinuo, si se hace intervenir a la corriente total de entrada:

corriente primaria  $F_{Vo} \ c_{Ao}$

corriente secundaria  $F_{Vc} \ c_{Ac}$

corriente total de entrada  $F_{Vo} \ c_{Ao} + F_{Vc} \ c_{Ac}$

En estos casos conviene referir la conversión al valor promedio de concentración inicial de A.

$$\langle c_{Ao} \rangle = (F_{Vo} c_{Ao} + F_{Vc} c_{Ac}) / (F_{Vo} + F_{Vc}) \quad (58)$$

es decir

$$c_A = \langle c_{Ao} \rangle (1 - x_A) \quad (XXIII)$$

De modo que la ecuación de diseño es, finalmente, similar a la (42), con los agregados anteriormente expuestos:

$$F_{Vo} c_{Ao} + F_{Vc} c_{Ac} = r_A V_1 + \frac{d}{dt} (V_1 c_A) \quad (59)$$

o también

$$(F_{Vo} + F_{Vc}) \langle c_{Ao} \rangle = r_A V_1 + \frac{d}{dt} (V_1 c_A) \quad (60)$$

Adoptando las siguientes relaciones

$$V_1 = (F_{Vo} + F_{Vc}) t \quad (XXIV)$$

$$\frac{d}{dt} (V_1 c_A) = (F_{Vo} + F_{Vc}) \left[ c_A + t \frac{dc_A}{dt} \right] \quad (XXV)$$

se llega a

$$r_A t = \langle c_{Ao} \rangle - \frac{d}{dt} (c_A t) \quad (61)$$

que no difiere de la (43) salvo en el valor  $\langle c_{Ao} \rangle$ .

### II.2.2 Batería de T.A.F.C.

Se obtiene una expresión similar a la (51), razonando de la misma manera que en I.2.2, pero agregando el aporte de la corriente secundaria.

$$\begin{aligned} F_{Vo} c_{Ao} + \frac{n+1}{N} F_{Vc} c_{Ac} &= \sum_{j=1}^m r_{Aj} V_j + r_{An+1} V'_{n+1} + \\ &+ \sum_{j=m+1}^n V_j \left( r_{Aj} + \frac{dc_{Aj}}{dt} \right) + \frac{d}{dt} (c_{An+1} V'_{n+1}) \end{aligned} \quad (62)$$

El segundo término del primer miembro simboliza a la fracción del flujo cruzado total que ha sido aportada al sistema hasta el reactor  $n + 1$ . Si bien en estado estacionario no interesa cómo ha sido la secuencia de ingreso de las dos corrientes al reactor, en los balances para estado transitorio se ha supuesto que el comienzo del agregado de corriente secundaria a un reactor es simultáneo con el ingreso de corriente primaria. Desde ya,  $m$  y  $n$  son funciones del tiempo.

Obviamente, las posibilidades de iniciar la operación de una batería T.A.F.C. son muchas y, por tanto, serán función de cada necesidad. En ese caso el cálculo del estado transitorio dependerá de cómo se haya ejecutado la operación, y no será válida, en general, la (62).

### II.2.3 Reactor tubular a flujo cruzado

Del mismo modo que en II.2.2, existen muchas formas de iniciar el llenado de un R.T.F.C. y cada una de ellas tendrá su transitorio. Para el caso ideal en que la corriente secundaria ingrese al reactor a la distancia  $z$  de la entrada del mismo cuando justamente la corriente primaria haya recorrido la misma distancia  $z$ , será válida la (36) que, en lugar de utilizarse para todo el reactor, se emplea para la porción que corresponda.

En I.2.3 decíamos que el reactor tubular no poseía estado transitorio. En el R.T.F.C., postular esta forma de ingreso de la corriente secundaria significa, del mismo modo, la no existencia del transitorio.

## 2. Reactor ya lleno por la corriente primaria

### 2.1 Estado transitorio

#### 2.1.1 Sin reciclo

### I. Reactores simples

#### I.1 Transcurso temporal; reactor discontinuo

El reactor discontinuo es esencialmente transitorio. No puede definirse un estado estacionario, de modo que el diseño en estado transitorio es el diseño del reactor. Como se sabe la ecuación es:

$$r_A = dc_A/dt \quad (63)$$

Una observación fundamental es que para  $t = 0$ , no es  $x_{Ai} = 0$  sino que, según se ha obtenido en la ecuación (47) es

$$x_{Ai} = 1 - \frac{F_{V0}}{kV_R} \left[ 1 - \exp(-k V_R/F_{V0}) \right] \quad (XXVI)$$

## I.2 Transcurso espacial

### I.2.1 Reactor tanque agitado

Para plantear el estudio transitorio del reactor tanque agitado ya lleno, se hace

$$F_{V0} c_{A0} = F_{V0} c_A + r_A V_R + V_R \frac{dc_A}{dt} \quad (64)$$

que, expresada en conversiones, se transforma en

$$F_{V0} c_{A0} \cdot x_A = r_A V_R - V_R c_{A0} \frac{dx_A}{dt} \quad (65)$$

Veamos el caso

$$r_A = k c_{A0} (1 - x_A) \quad (XXVII)$$

$$t = 0 \quad x_A = x_{Ai} \quad (XXVIII)$$

donde  $x_{Ai}$  está definida por la (47); así se obtiene

$$x_A = \frac{Da_{I0}}{1 + Da_{I0}} + \left[ \frac{1}{1 + Da_{I0}} - \frac{1 - e^{-Da_{I0}}}{Da_{I0}} \right] \exp \left( - \frac{1 + Da_{I0}}{Da_{I0}} t^* \right) \quad (66)$$

Esta ecuación da el valor de la conversión de un tanque agitado luego de un tiempo  $t^*$  contado a partir del instante en que el reactor se llenó. Se ve que para  $t^* = \infty$ ,  $x_A$  tiende al valor de la conversión en estado estacionario.

Si no se toma en cuenta el valor  $x_{Ai}$ , es decir, la reacción no ha progresado suficientemente durante el llenado del reactor, se llega a la expresión simplificada

$$x_A = \frac{Da_{I0}}{1 + Da_{I0}} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{1 + Da_{I0}}{Da_{I0}} t^* \right) \right] \quad (67)$$

### I.2.2 Batido de tanques agitados

En este caso, ya la batería ha sido llenada completamente y sólo tendremos dos tipos de situaciones

m reactores en estado estacionario

N-m reactores en transitorio ya lleno

De modo que tomando como base la (51) se obtiene

$$F_{V0} c_{A0} = F_{V0} c_{AN} + \sum_{j=1}^m r_{Aj} V_j + \sum_{j=m+1}^N V_j \left( r_{Aj} + \frac{dc_{Aj}}{dt} \right) \quad (68)$$

donde m y  $c_{AN}$  son funciones de t.

### I.2.3 Reactor tubular

El reactor tubular no posee estado transitorio una vez lleno.

## III. Reactores complejos

### II.1 Transcurso temporal; reactor combinado

No tiene sentido hablar de un reactor combinado ya lleno. Si la reacción prosigue a partir del momento en que se anula la corriente secundaria, se transforma en un reactor discontinuo.

### II.2 Transcurso espacial

#### II.2.1 Reactor T.A. a flujo cruzado

El transitorio ya lleno del T.A.F.C. puede plantearse de la misma manera que el tanque agitado simple, pero utilizando el valor  $\langle c_{A0} \rangle$  definido en la (58).

El balance se plantea

$$(F_{V0} + F_{Vc}) \langle c_{A0} \rangle = (F_{V0} + F_{Vc}) c_A + r_A V_R + V_R \frac{dc_A}{dt} \quad (69)$$

Para el caso de una cinética de primer orden irreversible,

ble, se llegaría a una ecuación formalmente igual a la (66) pero definiendo

$$= k V_R / (F_{V_0} + F_{V_c}) \quad (\text{XXIX})$$

### II.2.2 Batería de T.A.F.C.

Tomando como base la (62) podemos plantear

$$F_{V_0} c_{A_0} + F_{V_c} c_{A_c} = (F_{V_0} + F_{V_c}) c_{A_N} + \sum_{j=1}^m r_{A_j} V_j + \sum_{j=m+1}^N V_j \left( r_{A_j} + \frac{dc_{A_j}}{dt} \right) \quad (70)$$

donde se han tomado en cuenta

- m reactores en estado estacionario
- N-m reactores en transitorio ya lleno

Los valores de m y  $c_{A_N}$  dependen del tiempo.

### II.2.3 Reactor tubular a flujo cruzado

Si el reactor ha sido llenado tal como se plantea en 1.II.2.3, no existe estado transitorio del R.T.F.C. ya llenado, y vale la (36). Cualquier otra forma de llenado debe ser estudiada particularmente.

#### 2.1.2 Con reciclo (parcial o total)

##### I. Reactores simples

##### I.1 Transcurso temporal; reactor discontinuo

El reciclo parcial no altera el diseño del reactor, siempre que se mantengan las condiciones de mezclado ideal. El reciclo total implica que todo el volumen del reactor está en circulación al mismo tiempo. Valen las salvedades anteriores.

##### I.2 Transcurso espacial

##### I.2.1 Reactor tanque agitado

La conversión del reactor tanque agitado con reciclo es independiente de la relación de reciclo, a menos de al-

teraciones en la fluidodinámica, según se ha visto.

Supongamos que se está reciclando un caudal  $F_{VR}$  y que el ingreso de reactivo fresco a concentración  $c_{Ao}$  se produce a un caudal  $F_{Vo}$ . El balance es, entonces

$$F_{Vo} c_{Ao} + F_{VR} c_A = (F_{Vo} + F_{VR}) c_A + r_A V_R + V_R \frac{dc_A}{dt} \quad (71)$$

De la ecuación (64) surge directamente la conversión  $x_A$  en una forma implícita que conviene a nuestro desarrollo;

$$x_A = \frac{r_A + \frac{dc_A}{dt}}{c_{Ao}} \cdot \frac{V_R}{F_{Vo}} \quad (72)$$

De la (71) podemos obtener

$$\frac{F_{Vo} c_{Ao} + F_{VR} c_A}{F_{Vo} + F_{VR}} = \frac{r_A + \frac{dc_A}{dt}}{F_{Vo} + F_{VR}} V_R + c_A \quad (73)$$

Si definimos la relación de reciclado como

$$R = F_{VR} / (F_{Vo} + F_{VR}) \quad (74)$$

la (73) queda

$$(1 - R) c_{Ao} + R c_A = \left( r_A + \frac{dc_A}{dt} \right) \frac{V_R}{F_{Vo} + F_{VR}} + c_A \quad (75)$$

por lo que

$$x_A = \frac{r_A + \frac{dc_A}{dt}}{c_{Ao}} \cdot \frac{V_R}{(1 - R) (F_{Vo} + F_{VR})} \quad (76)$$

Multiplicando y dividiendo por  $F_{Vo}$  y usando la (74), se llega a la (64) formalmente

$$x_A = \frac{r'_A + \frac{dc'_A}{dt}}{c_{Ao}} \cdot \frac{V_R}{F_{Vo}} \quad (77)$$



donde hemos señalado especialmente el término químico y el de acumulación porque en principio podrían ser diferentes. Pero es evidente que si se diseña para la misma conversión a la salida en (72) y en (77), no hay duda que se cumple

$$r_A = r_A' \quad \frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_A'}{dt} \quad (78)$$

dado que un tanque idealmente agitado opera a la concentración de salida. Si bien el procedimiento seguido desde la (72) a la (78) parece un tanto complicado -sobre todo teniendo en cuenta que simplificando  $Fv_R c_A$  en ambos miembros de la (71) se llega directamente a la (64)- es útil plantearlo a esta altura porque se aplicará como metodología para la batería de tanques agitados.

Para resumir y expresándonos en términos de diseño, si se desea obtener una dada conversión en un tanque agitado con reciclo no es necesario alterar el volumen de reacción calculado para la misma conversión y sin reciclo, siempre que coincidan ambos  $Fv_0$  y que la contribución volumétrica del reciclo sea despreciable. Si no lo es, el volumen total de reacción será el del reactor más el del reciclo.

### 1.2.2 Batería de tanques agitados

Ante todo debe definirse desde y hasta cuál reactor se recicla. Si el reciclo se hace para cada reactor individualmente, vale lo dicho para un tanque agitado. En principio, el reciclo puede efectuarse desde cualquier reactor p hasta un reactor q. Como en nuestra sistemática hemos visto a la batería como una unidad trataremos el caso en que el reciclo se efectúe desde el último reactor al primero. Esto no es limitante puesto que las conclusiones podrían ser aplicadas a una batería en la que existan reciclos entre j reactores cualesquiera.

Podremos decir, en general, que la reacción de reciclo alterará la conversión cuando dicha corriente ingresa a un sistema que opera a una concentración distinta. Evidentemente la conversión no se altera en los reactores discontinuo, tanque agitado, combinado y tanque agitado a flujo cruzado. En las baterías y en reactores tubulares simples o complejos esta condición no se cumple y, por tanto, deberíamos esperar una alteración de la conversión que será función de

la relación de reciclo.

De la misma forma en que obtuvimos la (72) podemos obtener la siguiente expresión a partir de la (68):

$$x_A = \frac{\sum_{j=1}^N r_{Aj} V_j + \sum_{j=m+1}^N \frac{dc_{Aj}}{dt} V_j}{F_{Vo} c_{Ao}} \quad (79)$$

Siguiendo el mismo procedimiento que se efectuó desde la (73) a la (77) se llega a

$$x_A = \frac{\sum_{j=1}^N r'_{Aj} V_j + \sum_{j=m+1}^N \frac{dc'_{Aj}}{dt} V_j}{F_{Vo} c_{Ao}} \quad (80)$$

En este caso, evidentemente nada se puede decir acerca de las concentraciones en cada tanque con respecto a los valores de la (79), que serán, en principio, diferentes, dado que la corriente de reciclo ingresa a un reactor que opera a una concentración distinta a la del reciclo.

### 1.2.3 Reactor tubular

Tomando la definición de  $\langle c_{Ao} \rangle$ , de forma similar a la ecuación (58).

$$\langle c_{Ao} \rangle = (F_{Vo} c_{Ao} + F_{VR} c_A) / (F_{Vo} + F_{VR}) \quad (81)$$

Del balance para el reactor tubular surge

$$- \frac{V_R}{F_{Vo} + F_{VR}} = \int_{\langle c_{Ao} \rangle}^{c_A} \frac{dc_A}{r_A} \quad (82)$$

Si se propone una cinética  $r_A = k c_A$ , e integrando,

$$- \frac{k V_R}{F_{Vo} + F_{VR}} = \ln \frac{c_A}{(1 - R) c_{Ao} + R c_A} \quad (83)$$

Reemplazando por relaciones ya vistas y reescribiendo se obtiene

$$(1 - R) k V_R / F_{Vo} = \ln \left[ (1 - R) \frac{c_{Ao}}{c_{A1}} + R \right] \quad (84)$$

Despejando  $c_{A1}/c_{A0}$  se puede obtener la conversión como

$$x_A = 1 - \frac{c_{A1}}{c_{A0}} = 1 - \frac{1 - R}{\exp \left[ (1-R) (k V_R / F_{V0}) \right] - R} \quad (85)$$

Obsérvese que si  $R = 0$ , se llega a la expresión clásica de primer orden en reactor tubular sin reciclo. El valor  $k V_R / F_{V0}$  es el primer número de Damköhler para el reactor sin reciclo. Este valor, multiplicado por el valor  $(1 - R)$  nos da el número de Damköhler para el tiempo de residencia del mismo reactor con reciclo. Entonces

$$x_A = 1 - \frac{1 - R}{\exp \left[ (1 - R) Da_{I0} \right] - R} \quad (86)$$

## II. Reactores complejos

### II.1 Transcurso temporal; reactor combinado

El reciclo no altera el diseño del reactor salvo que modifique sustancialmente la condición fluídodinámica con respecto al mismo reactor pero sin reciclo.

### II.2 Transcurso espacial

#### II.2.1 Reactor tanque agitado a flujo cruzado

Valen las mismas consideraciones que para el reactor tanque agitado. En el balance (71) sólo hay que sustituir  $F_{V0}$  por  $(F_{V0} + F_{V0R})$  y  $c_{A0}$  por  $\langle c_{A0} \rangle$ .

#### II.2.2 Batería de tanques agitados a F.C.

Hemos visto que, en general, en las baterías de tanques los balances y, por lo tanto las soluciones, dependen de cada elección particular. El planteo consiste en agregar el término de reciclo a la (70). Las consideraciones son las mismas que para la batería de tanques agitados.

#### II.2.3 Reactor tubular a flujo cruzado

La (27) indica el balance de cantidad de materia para A en el reactor tubular a flujo cruzado sin reciclo. En el caso de que éste exista, el balance se altera de la siguiente forma:

$$F_{V_0} c_{A_0} + F_{VR} c_A + dF_{Ac} =$$

$$= (F_{V_0} + F_{Vc} + F_{VR}) (c_A + dc_A) + r_A dV \quad (87)$$

Evidentemente, tal como se ha visto desde la (82) hasta la (86), el reciclo alterará la conversión en reactores tubulares.

Con la transformación

$$F_{V_0} c_{A_0} + F_{VR} c_A = (F_{V_0} + F_{VR}) \langle c_{A_0} \rangle = F_A \quad (88)$$

la (87) queda

$$F_A + dF_{Ac} = (F_{V_0} + F_{Vc} + F_{VR}) (c_A + dc_A) + r_A dV \quad (89)$$

La (89) puede integrarse de la misma manera que las (28) a (35). Si admitimos las simplificaciones que condujeron a la (36) o a la (37), la expresión equivalente para un sistema con reciclo es:

$$r_A \left[ F_{V_0} (1 - R) + F_{Vc} \right] t_r = \left[ F_{V_0} (1 - R) c_{A_0} + F_{Ac} t_R \right] \frac{dx_A}{dt_r}$$

(90)

## 2.2 Estado estacionario

### 2.2.1 Sin reciclo

#### I. Reactores simples

##### I.1 Transcurso temporal: reactor discontinuo

No posee estado estacionario

##### I.2 Transcurso espacial

##### I.2.1 Reactor tanque agitado

Como es bien conocido, el diseño resulta de resolver adecuadamente la ecuación

$$F_{V_0} c_{A_0} = F_{V_0} c_A + r_A V_R \quad (91)$$

La (91) se obtiene sin tomar en cuenta el término transitorio de la (64).

Para la cinética

$$r_A = k c_A \quad (XXX)$$

la solución es

$$c_A / c_{A0} = \left[ 1 + (kV / F_{V0}) \right] \quad (92)$$

que, expresándola en términos de conversión y número de Damköhler vale

$$x_A = Da_{I0} / (1 + Da_{I0}) \quad (93)$$

### I.2.2 Batería de tanques agitados

Si en la (68) consideramos que todos los reactores han llegado al estado estacionario, el planteo es:

$$F_{V0} c_{A0} = \sum_{j=1}^N r_{Aj} V_j + F_{V0} c_{AN} \quad (94)$$

Para el caso de estado estacionario, existe una alternativa ya conocida en el planteo de la batería. Si para cada tanque vale

$$V_j / F_{V0} = (c_{Aj-1} - c_{Aj}) / r_{Aj} \quad (95)$$

será

$$c_{Aj-1} / c_{Aj} = 1 + \left[ r_{Aj} V_j / F_{V0} c_{Aj} \right] \quad (96)$$

y

$$\frac{c_{A0}}{c_{AN}} = \frac{c_{A0}}{c_{A1}} \frac{c_{A1}}{c_{A2}} \dots \frac{c_{AN-1}}{c_{AN}} = \prod_{j=1}^N \left( 1 + \frac{r_{Aj} V_j}{F_{V0} c_{Aj}} \right) \quad (97)$$

por lo que

$$x_A = 1 - \frac{1}{\prod_{j=1}^N \left[ 1 + (r_{Aj} V_j / F_{V0} c_{Aj}) \right]} \quad (98)$$

La (98) ya ha sido explicitada por otros autores por lo menos para reacciones irreversibles de primero y segundo orden, y se verifica que para  $N \rightarrow \infty$  la conversión coincide con la de un reactor tubular del mismo volumen total. Si todos los tanques son iguales entre sí hay soluciones analíticas para los casos citados. Si los tamaños son diferentes puede recurrirse a soluciones numéricas o gráficas.

Para reacción de primer orden irreversible se llega a.

$$t_N = (N / k) \left[ (c_{Ao} / c_{AN})^{1/N} - 1 \right] \quad (99)$$

donde  $t_N$  es el tiempo de residencia para N reactores. De acuerdo a lo dicho, es

$$\lim_{N \rightarrow \infty} t_N = \frac{1}{k} \ln \frac{c_{Ao}}{c_{A\infty}} \quad (XXXI)$$

que es la expresión para reactor tubular, reacción de primer orden irreversible.

### 1.2.3 Reactor tubular

La ecuación de cambio para A es

$$F_{Vo} c_{Ao} dx_A = r_A dV \quad (100)$$

Como ejemplo se citará la solución para  $r_A = k c_A$

$$x_A = 1 - \exp (-k V_R / F_{Vo}) \quad (101)$$

## II. Reactores complejos

### II.1 Transcurso temporal: reactor combinado

Como cualquier reactor de transcurso temporal, por definición no posee estado estacionario.

### II.2 Transcurso espacial

#### II.2.1 Reactor T.A. a flujo cruzado

Para el diseño se aplicará la (69) pero sin considerar el término transitorio.

$$(F_{Vo} + F_{Vc}) \langle c_{Ao} \rangle = (F_{Vo} + F_{Vc}) c_A + r_A V_R \quad (102)$$

Para cinética  $r_A = k c_A$  se obtiene

$$x_A = D_{aIo} / (1 + D_{aIo}) \quad (103)$$

donde en este caso

$$D_{aIo} = k V_R / (F_{Vo} + F_{Vc}) \quad (XXXII)$$

#### II.2.2 Batería de T.A. a flujo cruzado

Eliminando el término transitorio de la (70) y considerando que todo el sistema ha llegado a estado estacionario, ob-

tenemos

$$F_{Vo}c_{Ao} + F_{Vc} c_{Ac} = (F_{Vo} + F_{Vc})c_{AN} + \sum_{j=1}^N r_{Aj} V_j \quad (104)$$

Si efectuamos en cambio un planteo similar al de la ecuación (95), donde se entiende que para el sistema de N reactores deberemos usar

$$\langle c_{Aj-1} \rangle = \frac{(F_{Vi}/N)c_{Ac} + F_{Vo}c_{Aj-1}}{(F_{Vi}/N)c_{Ac} + F_{Vo}} \quad (105)$$

(expresión en la que  $c_{Aj-1}$  es la concentración de salida del reactor  $j-1$  y  $\langle c_{Aj-1} \rangle$  es la concentración promedio de entrada al reactor  $j$ ) se obtiene un resultado similar a la (99); si los N reactores son iguales y la reacción es irreversible y de primer orden se obtiene

$$t_N = (N / k) \left[ (\langle c_{Ao} \rangle / c_{AN})^{1/N} - 1 \right] \quad (106)$$

donde evidentemente hemos usado  $\langle c_{Ao} \rangle$  (concentración promedio de entrada al primer reactor) en lugar de  $c_{Ao}$  que figura en la (99).

### II.2.3 Reactor tubular a flujo cruzado

El diseño se realiza sobre la base de la (35) o la ecuación (37).

#### 2.2.2 Con recicló

##### I. Reactores simples

##### I.1 Transcurso temporal: reactor discontinuo

No posee estado estacionario

##### I.2 Transcurso espacial

##### I.2.1 Reactor tanque agitado

Vale lo dicho desde la (71) a la (78), pero sin considerar el término que toma en cuenta el estado transitorio. En conclusión, la introducción del recicló no altera la conversión.

### I.2.2 Bateria de tanques agitados

De la (79) y la (80), sin considerar el término transitorio, surge que el reciclo alterará la conversión.

Podemos aquí efectuar el planteo de la (95) incluyéndole el reciclo. Ahora será

$$\frac{c_{Ao}(1 - R) + R c_{AN}}{c_{AN}} = \prod_{j=1}^N \left[ 1 + \frac{r_{Aj} V_j}{(F_{Vo} + F_{VR}) c_{Aj}} \right] \quad (107)$$

Partiendo de esta ecuación se llega a

$$x_A = 1 - \frac{1 - R}{\prod_{j=1}^N \left[ 1 + (r_{Aj} V_j / F_{Vo} c_{Aj}) (1 - R) \right] - R} \quad (108)$$

donde se ve la dependencia de  $x_A$  con el reciclo. En particular, si  $R = 0$ , se llega a la (98).

### I.2.3 Reactor tubular

El planteo figura en la ecuación (82) y la solución para primer orden irreversible es la (86). Recordemos que el reactor tubular no posee estado transitorio ya lleno y que, en definitiva, las (82) a (86) eran consideraciones para estado estacionario.

## II. Reactores complejos

### II.1 Transcurso temporal: reactor combinado

No posee estado estacionario.

### II.2 Transcurso espacial

#### II.2.1 Reactor tanque agitado a flujo cruzado

El balance sigue a la (71) con las siguientes observaciones: sustituir  $F_{Vo}$  por  $(F_{Vo} + F_{Vc})$  y  $c_{Ao}$  por  $\langle c_{Ao} \rangle$ ; eliminar el término transitorio.

#### II.2.2 Bateria de tanques agitados a flujo cruzado

Si se elimina el término transitorio en la (70) y se le agrega al reciclo, obtendremos el planteo para este sistema.



### II.2.3 Tubular a flujo cruzado

Vale exactamente la ecuación (90).

---

## CONCLUSIONES

---

1. Todos los casos de diseño de reactores ideales, isotérmicos, quedan representados por alguna forma particular de las ecuaciones (2) y (3).

2. Hay sistemas en los cuáles conviene alterar la definición clásica de conversión y referirla al número total agregado de moles del componente de referencia, tal como se hace en la ecuación (7). La nueva definición ha sido aplicada en este trabajo al tratar las analogías.

3. En sistemas con corriente cruzada no nula la conversión depende de cuatro parámetros adimensionales de tipo Damköhler I. En los casos más comunes de corriente cruzada a composición y caudal constantes, se reducen a dos: uno para cada corriente.

4. Los reactores combinado y tubular a flujo cruzado son similares, es decir responden a la misma ecuación adimensional de diseño. Las variables independientes de analogía son el tiempo de residencia real del RTFC y el tiempo del reactor combinado. Cuando a estos reactores se les elimina la corriente secundaria, se mantiene la similitud (reactores tubular y discontinuo). Si el reactor tubular es isocórico, la variable de analogía pasa a ser el tiempo de residencia calculado según las condiciones de entrada en lugar del real.

5. Al encarar el diseño isotérmico de reactores sin variación de volumen se han tenido en cuenta todos los estados posibles del mismo (transitorio, transitorio ya lleno y estacionario, con o sin reciclo) proponiéndose nuevas formas de encarar el diseño en los casos en que se ha considerado más necesario, obteniéndose las ecuaciones finales para casos particulares de algunos de ellos.

6. El valor de la relación de reciclo no altera la conversión en los reactores discontinuo, tanque agitado, combinado y tanque agitado a flujo cruzado. Sí la altera en los de-

más reactores tratados.

---

## APENDICE

---

En una mezcla de varios componentes se define la velocidad local media a partir de la velocidad de la especie  $i$  (la velocidad  $v_i$  de la especie  $i$  es la velocidad media de las moléculas en un elemento diferencial de volumen). Hay dos velocidades locales medias:

1. Sobre base másica:

$$v = \sum_{i=1}^{i=i} \sum_{I=1}^{I=I} v'_{i,I} \rho_{i,I} / \sum_{i=1}^{i=i} \sum_{I=1}^{I=I} \rho_{i,I} \quad (\text{XXXIII})$$

2. Sobre base molar:

$$v_M = \sum_{i=1}^{i=i} \sum_{I=1}^{I=I} v'_{i,I} c_{i,I} / \sum_{i=1}^{i=i} \sum_{I=1}^{I=I} c_{i,I} \quad (\text{XXXIV})$$

En un fluido sometido a convección forzada  $v'_i = \text{cte}$ , y por lo tanto  $v' = v'_M$

---

## NOMENCLATURA

---

$a, b, c, d$	coeficientes estequiométricos de los componentes A, B, C, D.
$c$	concentración molar total en mezcla multicomponente, g mol/L <sup>3</sup>
$c_A$	concentración molar del componente A, g mol/L <sup>3</sup>
$c_p$	calor específico a presión constante por unidad de masa, Q/m.T
$D_{Am}$	coeficiente de dispersión de A (turbulento más molecular) en mezcla multicomponente, L <sup>2</sup> /θ
$Da_I$	número primero de Damköhler; en cada caso figura la definición adoptada

$F_A$	caudal molar de A alisado temporalmente, g mol/ $\theta$
$F_V$	caudal volumétrico total alisado temporalmente, L <sup>3</sup> / $\theta$
$\Delta H$	variación de entalpía de reacción por unidad de masa, Q/m
i	componente general
$j_A$	caudal molar turbulento de A, g mol/ $\theta$
k	constante de velocidad de reacción
K	constante de equilibrio
M	relación de concentraciones
m	número de reactantes en cada reacción linealmente independiente
n	número de moles
p	número de fases
q	número de reacciones linealmente independientes
R	relación de reciclo
$r_A$	velocidad de reacción de A por unidad de volumen, g mol A/L <sup>3</sup> $\theta$
S	sección, L <sup>2</sup>
$t_r$	tiempo de residencia variable, $t_r = V/F_V, \theta$
t	tiempo, $\theta$
$t_R$	tiempo de residencia para todo el proceso, $\theta$
$t^*$	tiempo adimensional, $t^* = r_{A0} t / c_{A0}$
T	temperatura, T
u	velocidad de circulación, $u = v_z$ , L/ $\theta$
v	velocidad de circulación en cualquier dirección, L/ $\theta$
$v'$	velocidad molecular, L/ $\theta$
V	volumen, L <sup>3</sup>
$V_R$	volumen de fase en reacción al llenarse el reactor, L <sup>3</sup>
$x_A$	conversión del componente A; en cada caso figura la definición adoptada
$y_A$	fracción molar de A
z	coordenada axial

#### Abreviaturas de reactores

RC	reactor combinado
RD	reactor discontinuo
RT	reactor tubular
RTFC	reactor tubular a flujo cruzado
RTA	reactor tanque agitado

T AFC	reactor tanque agitado a flujo cruzado
BTA	batería de reactores tanques agitados
BTAFC	batería de reactores tanques agitados a flujo cruzado

### Letras griegas

$\delta_A$	coeficiente de variación volumétrica, ecuaciones (14) y (17.a)
$\lambda$	conductividad térmica, Q/L.T. $\theta$
$\nu$	coeficiente estequiométrico general
$\rho$	densidad másica, m/L <sup>3</sup>

### Subíndices

b	boca del reactor
c'	corriente secundaria o cruzada
i	componente inerte
i,j	valores arbitrarios de una variable
I	componente activo
M	base molar
m,n,N	en el valor m,n,N
p	perteneciente a la fase p
o	valor inicial
R	reciclo
1	en un sólo reactor: propiedad a la salida del mismo (si es continuo) o perteneciente a toda la fase en reacción (si es discontinuo)
1,2	en batería de reactores: perteneciente al primero, segundo, etc., reactor

### Sobreíndices

—	valor medio volumétrico
=	valor medio en una sección
^	valor alisado temporalmente

### Superíndices

C	continuo
D	discontinuo
°	estado de referencia
*	variable adimensional
+	valor por derecha
-	valor por izquierda

## Otros caracteres

< >      valor medio

---

## REFERENCIAS

---

1. Bernardi A. y R. E. Cunningham. Ind. y Quím., 27, 233, 1970.
2. Cunningham R. E. y J. J. Lombardi.- Fundamentos del diseño de reactores. EUDEBA, Buenos Aires, 1972.